

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-255228

(P2004-255228A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード(参考)

C 02 F 1/58

C 02 F 1/58

Z A B M

4 D 0 0 2

B 01 D 53/50

C 02 F 1/58

Q

4 D 0 3 8

B 01 D 53/68

C 01 D 3/02

4 G 0 7 6

B 01 D 53/77

C 01 F 11/22

C 01 F 11/46

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-45428 (P2003-45428)

(22) 出願日 平成15年2月24日(2003.2.24)

(71) 出願人 503073765

金 照澄

愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋
技術科学大学内

(74) 代理人 100067596

弁理士 伊藤 求馬

(74) 代理人 100097076

弁理士 糟谷 敬彦

(72) 発明者 金 照澄

愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋
技術科学大学内

(72) 発明者 南 亘

愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋
技術科学大学内

最終頁に続く

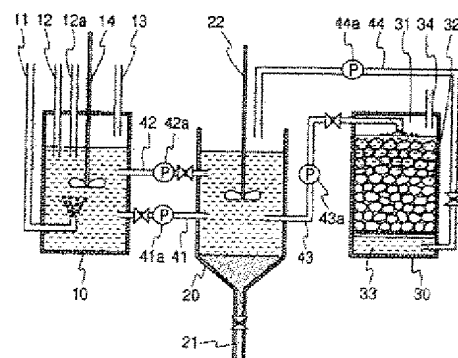
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスの処理方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを無害化処理するために耐久性があり、効率良く処理する方法及び装置を提供することである。

【解決手段】水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)または炭酸カルシウム(CaCO_3)からなる塊状物または粒状物を収納する溶解槽30に塩化水素(HCl)を含む水溶液を導入し、この水溶液を溶解槽30中で反応させ塩化水素(HCl)を含む水溶液を塩化カルシウム(CaCl_2)を含む水溶液に変換し、この変換した塩化カルシウム(CaCl_2)を含む水溶液が供給される沈殿槽20に、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを導入し、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを難溶性カルシウム化合物として沈殿させて取出すことを特徴としている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物を収納する溶解槽に塩化水素 (HCl) を含む水溶液を導入し、該水溶液を上記溶解槽中で反応させ塩化水素 (HCl) を含む水溶液を塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液に変換し、該変換された塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液が供給される沈殿槽に、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを導入し、該ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを難溶性カルシウム化合物として沈殿させて取出すことを特徴とするハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスの処理方法。

10

【請求項 2】

上記ハロゲン化合物水溶液は、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスまたはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を有する反応槽に導入し、フッ化水素 (HF) またはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) と反応させて生成したフッ化ナトリウム (NaF) を含む水溶液としたものであり、

上記難溶性カルシウム化合物は、フッ化カルシウム (CaF_2) である請求項 1 記載のハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスの処理方法。

【請求項 3】

上記酸性水溶液または酸性ガスは、硫酸 (H_2SO_4) であり、

20

上記難溶性カルシウム化合物は、硫酸カルシウム (CaSO_4) である請求項 1 記載のハロゲン化合物、酸性水溶液または酸性ガスの処理方法。

【請求項 4】

ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスの処理装置において、

ハロゲン化合物水溶液、酸性ガスまたは酸性水溶液を塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液中に導入し、該ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを難溶性カルシウム化合物として沈殿させて取出す沈殿槽と、

水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物を収納した溶解槽を有し、該溶解槽に塩化水素 (HCl) を含む水溶液を散布し、上位溶解槽において上記塩化水素 (HCl) を含む水溶液を水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物と反応させて上記水溶液中の塩化水素 (HCl) を塩化カルシウム (CaCl_2) に変換させることを特徴とするハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスの処理装置。

30

【請求項 5】

上記ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを処理する装置において、上記沈殿槽と上記溶解槽に加えて、上記ハロゲン化合物水溶液を生成するために、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスまたはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液の中に導入し、フッ化水素 (HF) またはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) と反応させて生成したフッ化ナトリウム (NaF) を含む水溶液を生成する反応槽を有する請求項 4 記載のハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスの処理装置。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを無害化する処理方法及びその処理に使用する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年オゾン層を破壊する物質として、フロンが注目され、フロンガスを熱分解して処理す

50

る技術が研究開発されてきている。また、フロンのみならずパーフロロカーボン（ PF_6 ）、六フッ化硫黄（ SF_6 ）等についても無害化処理が必要になってきている。

これらの物質を熱分解して処理する場合は、これらの物質がフッ素、塩素等のハロゲンや、硫黄を含むため、分解ガスとしてフッ化水素（ HF ）、塩化水素（ HCl ）等のハロゲン化合物や酸化硫黄（ SO_x ）や硫酸ミスト等の酸性ガスが発生し、これらを処理する過程でハロゲン化合物水溶液や酸性水溶液が発生する。この有毒なハロゲン化合物、酸性水溶液または酸性ガスを処理して無害化する技術が注目されている。

【0003】

従来の技術において、これら分解ガスを無害化処理するために、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の水溶液又は懸濁液にこれら分解ガスを導入して、中和してフッ化カルシウム（ CaF_2 ）として回収することが試みられている（例えば、特許文献1参照。） 10

しかしながら、この分解ガスを直接水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の水溶液又は懸濁液に導入すると、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の溶解度が低いため、分解ガス中のフッ化水素（ HF ）の反応処理速度が低く、さらに分解ガス中には炭酸ガス（ CO_2 ）が含まれるため、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）やフッ化カルシウム（ CaF_2 ）が生成して、装置中のパイプの壁等に析出してパイプが詰まったり、ポンプに異常負荷がかかったりする場合があった。

【0004】

【特許文献1】

特開平10-156105号公報（第2-3頁、第1図） 20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを無害化処理するために耐久性があり、効率良く処理する方法及び装置を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため請求項1の本発明は、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）または炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）からなる塊状物または粒状物を収納する溶解槽に塩化水素（ HCl ）を含む水溶液を導入し、この水溶液を溶解槽中で反応させ塩化水素（ HCl ）を含む水溶液を塩化カルシウム（ CaCl_2 ）を含む水溶液に変換し、この変換した水溶液が供給される沈殿槽に、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを導入し、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを難溶性カルシウム化合物として沈殿させて取出すことを特徴としている。 30

【0007】

請求項1の本発明においては、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）または炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）を塩化水素（ HCl ）を含む水溶液と反応させて、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）を含む水溶液としたため、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）の水に対する溶解度が高いので、十分な濃度の塩化カルシウム（ CaCl_2 ）を含む水溶液を沈殿槽に供給することができ、効率的な反応をさせることができる。また、溶解度が高いので 40
沈殿槽において未反応の塩化カルシウム（ CaCl_2 ）が沈殿することがなく、沈殿する難溶性カルシウム化合物の純度が高いため、商品性が大きい。

【0008】

水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）または炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）からなる塊状物または粒状物を収納する溶解槽に塩化水素（ HCl ）を含む水溶液を導入したため、塩化水素（ HCl ）が塊状物または粒状物の水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）または炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）を順次溶解して、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）にしていくため、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）または炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）を一度溶解槽に収納しておけば、長期間塩化水素（ HCl ）を含む水溶液の循環 50
のみによって、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）を供給し続けることができるので、効率

が良く、取り扱いが容易である。

【0009】

塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液が供給される沈殿槽に、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを導入し、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを難溶性カルシウム化合物として沈殿させて分離したため、沈殿物を回収するのみで、水溶液から有用なカルシウム化合物を容易に取出すことができる。

また、水溶液に不純物が溶解したまま残留するので、純度の高いカルシウム化合物を得ることができる。

【0010】

さらに、塩化カルシウム (CaCl_2) が反応して難溶性カルシウム化合物として沈殿した後は、塩化水素 (HCl) を含む水溶液が残り、この水溶液を循環して、上述のように水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) と反応しつつ順次溶解して、塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液にしていくため、水溶液の使用量が少なく環境保護の点からも好ましい。

【0011】

上記課題を解決するため請求項2の本発明は、ハロゲン化合物水溶液は、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスまたはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を有する反応槽に導入し、フッ化水素 (HF) またはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) と反応させて生成したフッ化ナトリウム (NaF) を含む水溶液としたものであり、難溶性カルシウム化合物は、フッ化カルシウム (CaF_2) としたものである。

【0012】

請求項2の本発明においては、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスを処理するものである。フッ素を含む有機ハロゲン化合物には、フロン、代替フロン類、パーフルオロカーボン等があり、これらは、オゾン層を破壊したり、地球温暖化の原因となったりするため、分解処理が必要である。これらを分解すると、フッ化水素 (HF)、塩化水素 (HCl) や炭酸ガス (CO_2) 等が発生する。この処理によりハロゲン化合物水溶液としてフッ化水素 (HF)、フッ酸 (HF)、塩化水素 (HCl) 等を含む水溶液が生成する。請求項2の本発明では、このガスを処理するため塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液で処理する前に、塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液で処理するものである。

【0013】

このフッ化水素 (HF) を含有するガスを塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液に導入し、フッ化水素 (HF) またはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) と反応させて生成したフッ化ナトリウム (NaF) とするため、この段階ではいずれも水に対する溶解度が高いので、沈殿することがなく、処理が容易であるとともに、反応槽の壁にスケールが堆積したりパイプが詰まったりすることがない。

また、反応槽には、塩化カルシウム (CaCl_2) が存在しないことと pH 5.6 以下、高温 ($30 \sim 100^\circ\text{C}$) で運転する。 pH 5.6 以下では炭酸ガス (CO_2) が水溶液中に溶存しないことと、高温 ($30 \sim 100^\circ\text{C}$) のため炭酸ガス (CO_2) が水溶液中に溶存し難くなることにより、炭酸ガス (CO_2) 濃度が低いので反応による炭酸カルシウム (CaCO_3) が生成することがないことにより、同様に反応槽の壁にスケールが堆積したりパイプが詰まったりすることがない。

【0014】

さらに、次の処理としてフッ化ナトリウム (NaF) を含む水溶液を沈殿槽に供給し、そこで塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液と反応させ、フッ化カルシウム (CaF_2) を沈殿させたため、沈殿槽でフッ化カルシウム (CaF_2) のみを沈殿させることができ、純度の高いフッ化カルシウム (CaF_2) を得ることができるとともに、沈殿槽のみで沈殿が生じ、他の槽で沈殿が生じないため取扱いと維持管理が容易である。

【0015】

上記課題を解決するため請求項3の本発明は、酸性水溶液または酸性ガスは、硫酸 (H_2SO_4) であり、難溶性カルシウム化合物は、硫酸カルシウム (CaSO_4) としたものである。

【0016】

請求項3の本発明においては、硫酸 (H_2SO_4) の水溶液又は酸化硫黄 (SO_x) ガスを塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液と反応させて硫酸カルシウム (CaSO_4) として沈殿させたため、硫酸 (H_2SO_4) を硫酸カルシウム (CaSO_4) として回収することができ、処理が容易である。

【0017】

また、回収した硫酸カルシウム (CaSO_4) は不純物が水溶液中に残るため純度が高く、有用性が高い。 10

さらに上述と同様に、塩化カルシウム (CaCl_2) が反応して硫酸カルシウム (CaSO_4) として沈殿した後は、塩化水素 (HCl) を含む水溶液が残り、この水溶液を循環して、上述のように水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) と反応させて順次溶解して、塩化カルシウム (CaCl_2) にしていくため、水溶液の使用量が少なく環境保護の点からも好ましい。

【0018】

上記課題を解決するため請求項4の本発明は、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスの処理装置において、ハロゲン化合物水溶液、酸性ガスまたは酸性水溶液を塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液中に導入し、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを難溶性カルシウム化合物として沈殿させて取出す沈殿槽と、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物を収納した溶解槽を有し、溶解槽に塩化水素 (HCl) を含む水溶液を散布し、また接触させることにより、水溶液を水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物を反応させ塩化水素 (HCl) を塩化カルシウム (CaCl_2) に変換することを特徴とするものである。 20

【0019】

請求項4の本発明においては、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスの処理装置において、塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液を入れた沈殿槽を設け、この沈殿槽にハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを導入することとしたため、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを難溶性カルシウム化合物として沈殿させて取出すことができ、水溶液から有用なカルシウム化合物を容易に取出すことができる装置である。 30

また、水溶液に不純物が溶解したまま残留するので、純度の高いカルシウム化合物を得ることができる装置である。

【0020】

さらに、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物を収納する溶解槽に、塩化水素 (HCl) を含む水溶液を導入する装置を設けたため、塩化水素 (HCl) が塊状物または粒状物である水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) を順次溶解して、塩化カルシウム (CaCl_2) にすることができ、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) を一度溶解槽に収納しておけば、長期間塩化水素 (HCl) を含む水溶液の循環のみによって、塩化カルシウム (CaCl_2) を供給し続けることができるので、効率が良く、取扱いが容易な装置である。 40

【0021】

上記課題を解決するため請求項5の本発明は、ハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを処理する装置において、沈殿槽と溶解槽に加えて、ハロゲン化合物水溶液を生成するために、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスまたはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液の中に導入し、フッ化水素 (HF) またはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) と反応させて 50

生成したフッ化ナトリウム (NaF) を含む水溶液を生成する反応槽を有する装置である。

【0022】

請求項5の本発明においては、沈殿槽の前の工程において、塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を入れた反応槽を設けて、その反応槽へフッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスまたはフッ酸 (HF) を導入して、その反応槽の中でフッ化水素 (HF) またはフッ酸 (HF) を塩化ナトリウム (NaCl) と反応させて生成したフッ化ナトリウム (NaF) を含む水溶液を生成するため、生成したフッ化ナトリウム (NaF) は、溶解性が高いので、反応槽中で沈殿することがなく、沈殿槽に移送したときは水溶液として沈殿槽の塩化カルシウム (CaCl₂) と容易に混合し反応して沈殿する。

10

また、反応槽には、塩化カルシウム (CaCl₂) が存在しないため、炭酸ガス (CO₂) と反応して炭酸カルシウム (CaCO₃) が生成することがないので、上述と同様に反応槽の壁にスケールが堆積したりパイプが詰まったりすることがない。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスの処理と硫酸 (H₂SO₄) の処理を例に取り説明するが、本発明はこの例に限定されるものではない。

まず、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスの処理について図1に基づき説明する。

20

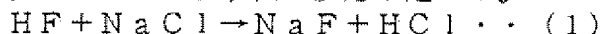
【0024】

反応槽10には、塩化ナトリウム (NaCl) の水溶液が入っている。反応槽10には、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスを供給する処理ガス供給管11、塩化ナトリウム (NaCl) を供給する塩化ナトリウム供給管12、水酸化ナトリウム (NaOH) を供給する水酸化ナトリウム供給管12a、処理されたガスを排出する排気管13と塩化ナトリウム (NaCl) の水溶液を攪拌する攪拌機14が取付けられている。さらに後述する沈殿槽20と反応槽10とを連結する第1供給管41と第2供給管42が取付けられている。

【0025】

フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスが処理ガス供給管11を通り反応槽10内の塩化ナトリウム (NaCl) の水溶液の中へ供給されるとまず次の反応が起こる。

30



これは、塩化ナトリウム (NaCl) の水溶液の濃度が高く、0.001mol/l ~ 5.6mol/l の範囲であり、またフッ化ナトリウム (NaF) が塩化ナトリウム (NaCl) より溶解度が低いため、反応が(1)式の右辺に進むからである。

この塩化ナトリウム (NaCl) の水溶液の濃度は0.001mol/l 以下では、フッ化ナトリウム (NaF) がナトリウムイオン (Na⁺) とフッ素イオン (F⁻) に解離するため反応が進行せず、5.6mol/l 以上では、粘度が高くなること、反応槽10等の壁にスケールが堆積したりパイプが詰まったりすることで実用的ではない。

40

【0026】

このとき生成したフッ化ナトリウム (NaF) と塩化水素 (HCl) は、第2ポンプ42aをとおして水溶液として後述する沈殿槽20に供給される。

上記反応(1)において消費された塩化ナトリウム (NaCl) は、後述する沈殿槽20で生成する塩化ナトリウム (NaCl) が水溶液となって、第1ポンプ41aにより第1供給管41を経由して供給されるとともに、塩化ナトリウム供給管12から供給され、沈殿槽20内の塩化ナトリウム (NaCl) の濃度は一定水準に保つことができる。

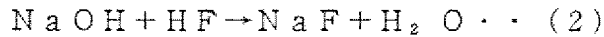
この反応を進行させるためにはpH5.6 ~ 1が好ましい。pHをコントロールするため、水酸化ナトリウム (NaOH) の水溶液を水酸化ナトリウム供給管12aから反応槽1

50

0に供給する。

pHが1以下では強酸性となるため好ましくなく、pH5.6以上では、炭酸ガス(CO₂)が溶解するため好ましくない。

水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液は、フッ化水素(HF)とは次のように反応する。



このフッ化ナトリウム(NaF)は上記反応(1)で生成したフッ化ナトリウム(NaF)とともに第2供給管42を経由して沈殿槽20に送られる。

【0027】

なお、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素(HF)を含有するガス中には、炭酸ガス(CO₂)や塩化水素(HCl)が含まれる。炭酸ガス(CO₂)は、反応槽10のpHが上述の通り酸性でかつ高温(30~100℃)なので水溶液に溶解、溶存できなくなり、塩化ナトリウム(NaCl)の水溶液と反応することなく、無害であるため、排気管13を通り排出される。またこの反応槽10には、炭酸ガス(CO₂)と塩化カルシウム(CaCl₂)が存在しないため、炭酸ガス(CO₂)は炭酸カルシウム(CaCO₃)として析出、沈殿することがないため、反応槽10の壁や第1供給管41等のパイプの壁に堆積することがない。

後述するように、沈殿槽20から第2ポンプ42aにより第2供給管42経由で供給される塩化ナトリウム(NaCl)の水溶液は、沈殿槽20で塩化カルシウム(CaCl₂)が全てフッ化カルシウム(CaF₂)として沈殿するため、塩化カルシウム(CaCl₂)を含まないからである。

塩化水素(HCl)は、塩化ナトリウム(NaCl)の水溶液中に溶解するとともに、上記反応(1)で生成した塩化水素(HCl)とともに沈殿槽20に送られる。

なお、炭酸ガス(CO₂)を含まない処理ガス又は処理液については後述する硫酸(H₂SO₄)の処理の事例で説明するようにこの反応槽を省略することができる。

【0028】

次に、沈殿槽20について説明する。沈殿槽20には、塩化カルシウム(CaCl₂)の水溶液が入っている。沈殿槽20の下部にはフッ化カルシウム(CaF₂)を排出する排出管21と塩化カルシウム(CaCl₂)の水溶液を攪拌する攪拌機22が設けられている。

沈殿槽20は反応槽10とは前述の通り第1供給管41と第2供給管42とで連結されており、後述する溶解槽30とは第3供給管43と第4供給管44とで連結されている。

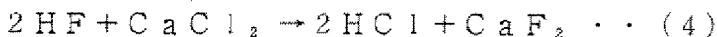
【0029】

塩化カルシウム(CaCl₂)の水溶液が入っている沈殿槽20に、第2供給管42からフッ化ナトリウム(NaF)と塩化水素(HCl)を含んだ水溶液が供給される。なお、第2供給管42には水溶液を送水する第2ポンプ42aが取付けられている。

上記反応(1)と(2)で生成したフッ化ナトリウム(NaF)が塩化カルシウム(CaCl₂)の水溶液に供給されると次の反応が生じる。



さらに、第2供給管42から送られた水溶液には、未反応のフッ化水素(HF)が残留しており、このフッ化水素(HF)と塩化カルシウム(CaCl₂)の水溶液の反応は次の通りである。



このとき塩化カルシウム(CaCl₂)の水溶液の濃度は6.0mol/l~0.001mol/lの範囲であり、フッ化水素(HF)は0.001mol/l~6.0mol/l範囲であるため反応は右辺に進行する。

【0030】

この反応(3)と(4)により生成したフッ化カルシウム(CaF₂)は水に対する溶解度が低いため、析出して沈殿槽20の底に沈殿する。この沈殿したフッ化カルシウム(CaF₂)を排出管21を通して取出す。このようにしてフッ素イオンを高純度で回収

することができる。

このとき沈殿を完全にさせるために排出管 21 の出口に沈殿用の水槽または遠心分離機を設けても良い。

上述のようにフッ化ナトリウム (NaF) を十分に沈殿槽 20 に送り、沈殿槽 20 で塩化カルシウム (CaCl_2) を完全にフッ化カルシウム (CaF_2) として沈殿させた後に、沈殿槽 20 の塩化ナトリウム (NaCl) を含んだ水溶液を第 1 ポンプ 41a により第 1 供給管 41 を経由して反応槽 10 へ送水する。

ここで、沈殿槽 20 にフッ化ナトリウム (NaF) やフッ化水素 (HF) が少し残留しているようにする場合は、図 2 に示すように、沈殿槽 20 と溶解槽 30 の間に混合槽 50 を設けてもよい。この場合には、沈殿槽 20 のフッ化ナトリウム (NaF) やフッ化水素 (NaH) を含んだ水溶液は混合槽 50 に送水される。そして塩化カルシウム (CaCl_2) を含んだ水溶液を溶解槽 30 から第 4 供給管 44 と第 6 供給管 46 を経由して混合槽 50 へ送水される。そのため混合槽 50 で完全にフッ化ナトリウム (NaF) やフッ化水素 (HF) はフッ化カルシウム (CaF_2) となって沈殿する。

混合槽 50 におけるフッ化ナトリウム (NaF) やフッ化水素 (HF) が完全に除去された塩化ナトリウム (NaCl) と塩化水素 (HCl) を含んだ水溶液は、第 5 ポンプ 45a により第 5 供給管 45 を経由して溶解槽 30 に送水される。

一方混合槽 50 の水溶液は塩化カルシウム (CaCl_2) の濃度が低下して、第 6 ポンプ 46a により第 6 供給管 46 と第 7 供給管 47 を経由して沈殿槽 20 に送水される。

フッ化カルシウム (CaF_2) の沈殿は、フロンの燃焼時に生じた不純物が水溶液中に残留するため、純度が高く、有用性が高い。

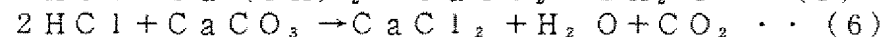
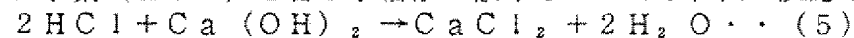
反応 (3) で生成する塩化ナトリウム (NaCl) は前述の通り第 1 供給管 41 を経由して反応槽 10 に送水される。これにより塩化ナトリウム (NaCl) は反応槽 10 と沈殿槽 20 の間で循環する。

反応後生成した塩化水素 (HCl) は、後述の通り溶解槽 30 に循環して塩化カルシウム (CaCl_2) を生成させる。

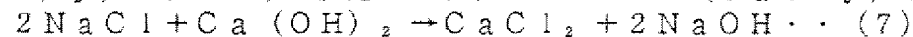
【0031】

次に、溶解槽 30 について説明する。溶解槽 30 は上から散布室 31、固体保持室 32 と溶液室 33 からなり、沈殿槽 20 から出た第 3 供給管 43 は散布室 31 に連結している。沈殿槽 20 から第 3 ポンプ 43a により第 3 供給管 43 を経由して送られた塩化水素 (HCl) を含む水溶液は、散布室 31 から固体保持室 32 に散布される。

固体保持室 32 には、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物を収納している。この水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物に塩化水素 (HCl) を含む水溶液が散布されるため、次の反応が起こる。



また、水溶液中に含まれる塩化ナトリウム (NaCl) は水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と次のように反応して塩化カルシウム (CaCl_2) を生成する。



【0032】

この反応によって生成した塩化カルシウム (CaCl_2) は水溶液となり、溶液室 33 に溜まる。この溶液室 33 と沈殿槽 20 が第 4 供給管 44 で連結されており、塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液は第 4 ポンプ 44a により沈殿槽 20 に送水される。図 2 のように混合槽 50 を有する場合には、第 4 供給管 45 を経由して一部は沈殿槽 20 に一部は混合槽 50 に送水される。また、発生した炭酸ガス (CO_2) は排出管 34 を通して排出される。

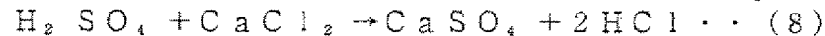
このようにして、水に溶けにくい水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) から水に溶けやすい塩化カルシウム (CaCl_2) を生成させて、沈殿槽 20 に循環的に送ることができるため、効率的である。また、塊状物または粒

状物の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) を使用するため、長期間水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) を補給することなく塩化カルシウム (CaCl_2) を得ることができる。

【0033】

次に、硫酸 (H_2SO_4) の処理の態様について図3に基づき説明する。

沈殿槽20には、硫酸 (H_2SO_4) を供給する処理液供給管25が設けられている。塩化カルシウム (CaCl_2) 水溶液を入れた沈殿槽20に硫酸 (H_2SO_4) の水溶液又は噴霧状のミストが供給されると次の反応が起こる。



反応(8)で生成した硫酸カルシウム (CaSO_4) は水に難溶性のため、析出して沈殿する。この沈殿を沈殿槽20から直接取出しても、この沈殿した硫酸カルシウム (CaSO_4) を水溶液とともに遠心分離機26に移動して、水と完全に分離されて取出してもよい。この、硫酸カルシウム (CaSO_4) は、不純物が水溶液に残留するため純度が高く、有用性が高い。

【0034】

このとき、この反応(8)を進行させるためにはpH5.6～pH1が好ましい。場合によっては、pHをコントロールするため、水酸化ナトリウム (NaOH) の水溶液を処理液供給管25から沈殿槽20に供給する。

pHが1以下では強酸性となるため好ましくなく、pH10以上では、強アルカリ性となるため好ましくない。

【0035】

硫酸カルシウム (CaSO_4) が分離された水溶液は、塩化水素 (HCl) を含んでおり、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解して得られるフッ化水素 (HF) を含有するガスを処理する場合と同様に溶解槽30に第3ポンプ43aによって、第3供給管43を経由して送水されて、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物を収納している固体保持室32に散布される。そして同様な反応が起こり、塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液を生成する。この水溶液を溶液室33から第4ポンプ44aにより第4供給管44を経由して沈殿槽20に供給することにより連続して硫酸 (H_2SO_4) を処理することができる。

【0036】

【発明の効果】

本発明によれば、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または炭酸カルシウム (CaCO_3) からなる塊状物または粒状物を収納する溶解槽に塩化水素 (HCl) を含む水溶液を導入し、塩化カルシウム (CaCl_2) を含む水溶液に変換し、変換された塩化カルシウム (CaCl_2) でハロゲン化合物水溶液、酸性水溶液または酸性ガスを処理したため、処理装置のパイプ等が詰まることなく、処理効率も良い方法と装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の態様である処理装置の概略図である。

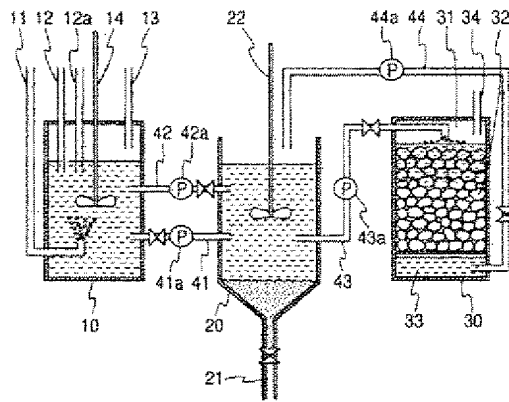
【図2】本発明の他の実施の態様である処理装置の概略図である。

【図3】本発明の別の他の実施の態様である処理装置の概略図である。

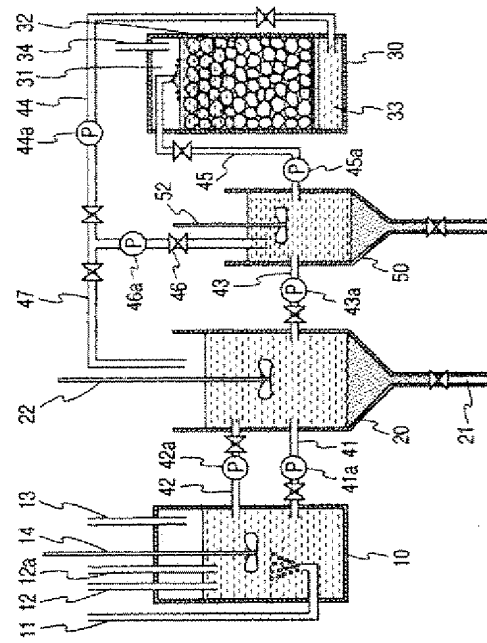
【符号の説明】

- 10 反応槽
- 20 沈殿槽
- 30 溶解槽
- 50 混合槽

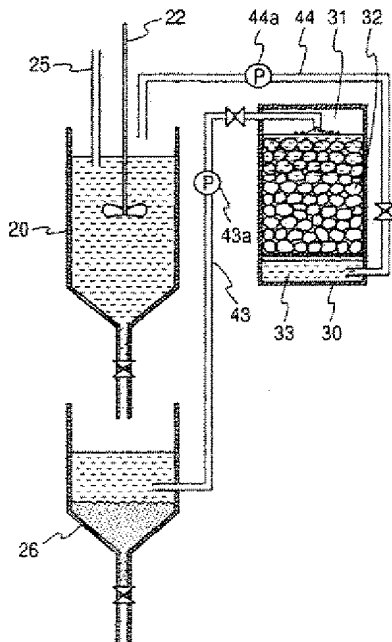
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F 1

テーマコード (参考)

C 0 1 F 11/22

B 0 1 D 53/34 1 3 4 D

C 0 1 F 11/46

B 0 1 D 53/34 1 2 5 E

F ターム (参考) 4D002 AA02 AA23 BA02 CA06 DA02 DA05 DA12 DA17 EA06 EA13

FA02

4D038 AA08 AB34 AB41 BA02

4G076 AA04 AA05 AA14 AB04 AB06 AB09 BA13 BA25 BA33 BC02